PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-025189

(43) Date of publication of application: 03.02.1987

(51)Int.CI.

C09K 11/61

G21K 4/00

(21)Application number: 60-070484

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO

LTD

(22)Date of filing:

02.04.1985

(72)Inventor:

NAKAMURA TAKASHI

TAKAHASHI KENJI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel fluorescent substance showing excellent stimulation emission characteristics, by calcining a mixture of an alkaline metallic halide compound and a bismuth compound.

CONSTITUTION: (A) One or more alkaline metallic halides selected from RbCl, CsCl, RbBr, CsBr, RbI and CsI is blended with one or more selected from bismuth compounds such as balide, oxide, nitrate, sulfate, etc., by a ball mill. The mixture is packed into a heat-resistant container, preferably calcined at 600W800°C for 0.5W6hr, to give the aimed fluorescent substance shown by the composition formula M1X:xBi (M1 is Rb or Cs; X is Cl, Br or I; x is in $0 < x \le 0.2$).

⑩日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-25189

(i)Int Cl. 4

識別記号

广内整理番号

43公開 昭和62年(1987)2月3日

C 09 K 11/61 G 21 K 4/00 7215-4H 8406-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

図発明の名称 **螢光体およびその製造法**

> 頤 昭60-70484 20特

22出 願 昭60(1985)4月2日

の発明 者 中 村

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム 隆

南足柄市中沼210番地

株式会社内

②発 治 明 者 髙 健

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム

株式会社内

①出 顖 富士写真フィルム株式

会社

の代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明細書

1、発明の名称

蛍光体およびその製造法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 組成式 (I):

 $M \cdot X : x \cdot B \cdot i$ (I)

(ただし、MIはRbおよびCsからなる群よ り選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であ り;又はCL、BrおよびIからなる群より選ば れる少なくとも一種のハロゲンであり; そしてx は0 < x ≤ 0 . 2 の範囲の数値である)

で表わされるピスマスは話アルカリ金属ハロゲ ン化物蛍光体。

- 2。組成式 (I) におけるM I がCs であるこ とを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光
- 3. 組成式 (I) における x が 5 × 1 0 ⁻⁴ ≤ x ≤ 1 0 ⁻² の範囲の数値であることを特徴とする特 許請求の範囲第1項配載の蛍光体。
 - 4. 化学量論的に組成式 (I):

M I X : x B i

(I)

(ただし、M'はRbおよびCsからなる群よ り選ぼれる少なくとも一種のアルカリ金属であ り;又はCL、BrおよびIからなる群より選ば れる少なくとも一種のハロゲンであり;そしてx は 0 < x ≤ 0 . 2 の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合 物を調製したのち、この混合物を500乃至10 00℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする 該組成式(I)で表わされるピスマス賦活アルカ リ金属ハロゲン化物蛍光体の製造法。

- 5 . 組成式 (I) におげる M ^I が C s であるこ とを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光 体の製造法。
- 6. 組成式 (I) における x が 5 X 1 0 ⁻⁴ ≤ x ≤10⁻²の範囲の数値であることを特徴とする特 許請求の額囲第4項記載の蛍光体の製造法。
- 7。 蛍光体原料混合物の焼成を600万至80 0℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許 請求の該囲第4項記載の蛍光体の製造法。

3. 免明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、 近光体およびその製造法に関するものである。 さらに詳しくは、 本発明は、 ビスマスにより試活されているアルカリ 金属ハロゲン化物 蛍光体およびその製造法に関するものである。

[発明の技術的背景および従来技術]

N d、Y b、 および E r のうちの少なくとも 一つ、そしてx は、0 \leq x \leq 0 . 6、y は、0 \leq y \leq 0 . 2 である)

この蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、可視光乃至赤外線領域の電磁波の照射を受けると近紫外領域に発光(輝尽発光)を示すものである。

上述のように、解尽性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる蛍光体として、従来より上記希土類元素は活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体が知られているが、輝尽性を示す蛍光体目体、この希土類元素は活アルカリ土類金属ハロゲン化物蛍光体以外はあまり知られていない。

なお、本発明の蛍光体と同様にアルカリ金属ハロゲン化物を母体とする蛍光体として、従来よりタリウムあるいはナトリウム試活沃化セシウム蛍光体(CsI:T2、CsI:Na)が知られており、この蛍光体はX線、世子線、紫外線等の放射線の照射により発光(瞬時発光)を示す。

ギーを蛍光(解尽免光)として放出させ、この蛍 光を光電的に読取って電気信号を得、この電気信 号を画像化するものである。

上記放射線像変換方法によれば、従来の放射線 写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被爆線量で情報量の豊富なX線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線優影などの直接医療用放射線優影において利用価値が非常に高いものである。

上記放射線像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体として、特開昭 5 5 - 1 2 1 4 5 号公報には、下記組成式で表わされる希土類元素賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体が開示されている。

(Ba_{1-X}, M²⁺_X) FX: y A

(ただし、M²⁺はMg、Ca、Sr、Zn、お よびCdのうちの少なくとも一つ、XはCl、 Br、およびIのうちの少なくとも一つ、Aは Eu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、

[発明の要冒]

本発明は上記放射線像変換方法に使用することのできる新規な輝尽性蛍光体、およびその製造法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、種々の研究を行なった結果、下記の新規なビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化 物蛍光体は顕著な輝尽発光特性を示すことを見出 し、本発明に至ったのである。

すなわち、本発明の資光体は、組成式 (I) : M ^I X : x B i (I)

(ただし、M」はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり:XはC1、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり;そしてxは0<x≤0、2の範囲の数値である)

で表わされるビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体である。

また、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式(I):

 $M \cdot X : x \cdot B \cdot i$ (I)

(ただし、M¹、X、xの定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を500万至1000での範囲の温度で焼成することを特徴とする。

じである)

に対応する相対比となるように秤量混合して、 並光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、主として輝 尽発光輝度の点から、組成式(I)においてアルカリ金属を表わす M¹ は C s であるのが好ましい。また、ピスマスの賦活量を要わす x 値は 5 × I 0 ⁻⁴ ≤ x ≤ 1 0 ⁻² の範囲にあるのが好ましい。 蛍光体原料混合物の調製は、

i)上記 1)および 2)の 蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii)上記 1) および 2) の 蛍光体 原料を溶液の 状態で混合したのち、この溶液を加温下(好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 ℃)で被圧乾燥、真空乾燥、噴 霧乾燥などにより乾燥して黄光体原料を混合する ことによって行なってもよい。

上記i)およびii) のいずれの方法においても、 混合には、各種ミキサー、 V 型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。 [発明の構成]

本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化 物蛍光体は、たとえば、以下に記載するような製 遊法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1) R b C 2、 C s C 2、 R b B r、 C s B r、R b I および C s I からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属ハロゲン化物、

2) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのピスマスの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。場合によっては、さらにハロゲン 化アンモニウム (NH。X'; ただし、X'は Cl、BrまたはIである) などをフラックスと して使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記 1)のアルカリ 金属ハロゲン化物、および 2)のピスマス化合物 を用いて、化学量論的に、組成式 (I):

 $M \cdot X : x B i$ (1)

(ただし、M¹、 X および x の定義は前述と同

上記焼成によって粉末状の本発明の黄光体が得られる。 なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、沈浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造されるビスマス献活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体は、組

成式(1):

 $M \cdot X : x B i$ (I)

(ただし、M ¹ は R b および C s からなる群よ り選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であ り: X は C l 、 B r および I からなる群より選ば れる少なくとも一種のハロゲンであり; そして x は 0 < x ≤ 0 . 2 の範囲の数値である)

で表わされるものである。

本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化 物蛍光体はX線、紫外線、電子線などの放射線を 限射したのち、450~900mmの可視乃至赤 外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域 に輝尽免光を示す。

第1 図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝尽励起スペクトルを例示するものであり、第1 図において曲線 1、 2 および 3 はそれぞれ C s C 2: B i 蛍光体、C s B r: B i 蛍光体および C s I: B i 蛍光体の輝尽励起スペクトルである。

第1回から、本発明の蛍光体は放射線照射後

被で励起する場合には、輝尽発光と励起光との分離が容易であり、かつその輝尽発光は高輝度を光る。また第2図から、本発明の蛍光体の輝尽発光 スペクトルの最大ピークの位置と同様に、蛍光体を構成するCsXのXが各々C2(曲銀1)、 Br(曲銀2)およびI(曲線3)である園に、後者のものほど長波長側にあることがわかる。

以上、CsCl:Bi蛍光体、CsBr:Bi 蛍光体およびCsI:Bi蛍光体の場合を例にとって、木発明のピスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝尽励起スペクトルおよび輝尽発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝尽励起スペクトルおよび輝尽発光スペクトルは、上述と同様であることが確認されている。

なお、本発明のピスマス試活アルカリ金属ハロゲン化物強光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射して励起する場合にも近紫外乃至青色領域に発光(瞬時発光)を示し、その発光スペ

4 5 0 ~ 9 0 0 n m の放長領域の電磁放で助起すると輝尽発光を示すことがわかる。また第 1 図かち、本発明の蛍光体の輝尽励起スペクトルの最大ピークの位置は、蛍光体の母体を構成する C s X の X がそれぞれ C 2 (曲線 1)、B r (曲線 2) および I (曲線 3) である際に後者のものほど 足 彼長側にあり、特に X が I である蛍光体は半導体レーザー光等の赤外線で効率良く励起されることがわかる。

那 2 図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の輝尽発光スペクトルを例示するものであり、第 2 図において曲線 1 、 2 および 3 はそれぞれ上記の C s C 2 : B i 蛍光体、C s B r : B i 蛍光体および C s I : B i 蛍光体の輝尽発光スペクトルである。

第2図から明らかなように、本発明の蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝尽発光を示し、その輝尽発光スペクトルのピークは約350~450nmの彼長領域にある。従って、本発明の蛍光体を放射銀照射後500~850nmの彼長領域の電路

クトル (瞬時発光スペクトル) は輝尽発光スペクトル (時時発光スペクトル) は輝尽発光スペクトルとほぼ同様である。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、医療診断を目的とするX線操影等の医療用放射線優影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される脚は性変換がまル用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、また、同じく医破診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真法に用いられる増盛スクリーン用の蛍光体として特に有用である。

次に木発明の実施例を記載する。ただし、これ ちの各実施例は木発明を限定するものではない。 [実施例1]

塩化セシウム (C s C l) 1 8 6 . 4 g、および弗化ピスマス (B i F ;) 0 . 2 6 6 gをボールミルを用いて充分に混合した。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナル ツボに充壌し、これを高温電気炉に入れて焼成を 行なった。焼成は、空気中にて 6 0 0 ℃の温度で 2 時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼 成物を炉外に取り出して冷却した。

このようにして、 粉末状のピスマス賦活塩化センウム蛍光体 (C s C l : 0.001 B l) を得た。 [実施例 2]

実施例 1 において、塩化セシウムの代りに臭化セシウム (CsBr) 2 1 2 . 8 gを用いること以外は実施例 1 の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のピスマス賦活臭化セシウム蛍光体 (CsBr: 0.001 Bi) を得た。

[実施例3]

実施例 1 において、塩化セシウムの代りに沃化セシウム(CsI) 2 5 9 . 8 8 を用いること以外は実施例 1 の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のピスマス賦活沃化セシウム蛍光体(CsI:0.001 Bi)を得た。

次に、実施例1~3で得られた各々の蛍光体に 管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長:632.8mm)で励起 したときの輝尽発光スペクトル、およびその輝尽

管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光で励起したときの輝尽発光輝度の測定は、受光輝度・スペーとしてピーク被長390mm、半値幅60mm、ピーク被長透過率78%のバンドパス・カルター(B-340)を用いて行なった。その結果を第1表に示す。

なお、第1妻において、輝尽発光輝度は実施例 3 の C s I : 0.001 B i 蛍光体の輝度を 1 0 0 と する相対値で示されている。

第1表

-	相対輝尽発光輝度
実施例 1	5 0 0
実施例 2	7 0 0
実施例3	1 0 0

発光のピーク波長における輝尽励起スペクトルを 甜定した。 伊られた結果を第2 図および第1 図に示す。

第2図において、

曲銀 1 : C s C 2 : 0.001 B i 蛍光体 (実施領1) の輝尽発光スペクトル

曲線 2 : C s B r : 0.001 B i 蛍光体 (実施例 2) の輝尽発光スペクトル

曲級3: CsI:0.001 Bi 蛍光体 (実施例3)の輝尽発光スペクトル

第1図において、

である.

曲線 1 : C s C 2 : 0.00! B i 蛍光体 (実施例1) の輝尽励起スペクトル

曲線 2 : C s B r : 0.001 B i 蛍光体 (実施例 2) の輝尽励起スペクトル

曲線3: C s i : 0.00 l B i 蛍光体 (実施例3) の輝尽励起スペクトル
である。

また、実施例1~3で得られた各々の蛍光体に

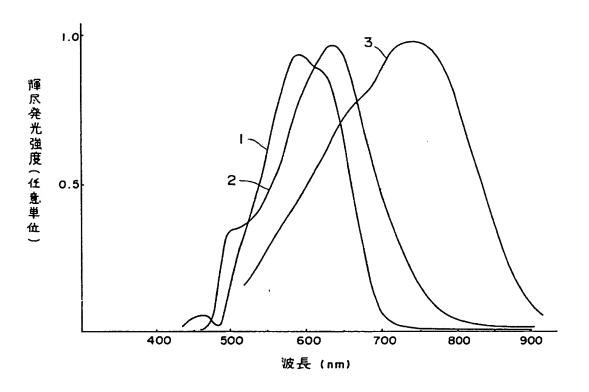
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物蛍光体の具体例であるCsCl:0.001 Bi蛍光体、CsBr:0.001 Bi蛍光体およびCsI:0.001 Bi蛍光体の輝尽励起スペクトル(それぞれ曲線1、2および3)である。

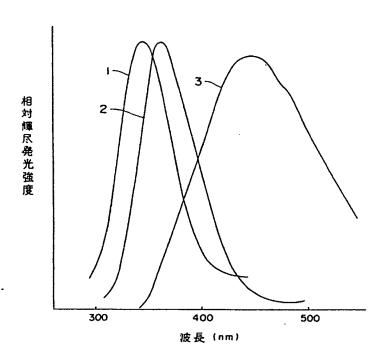
第2 図は、本発明のビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物質光体の具体例である C s C l : 0.001 B i 蛍光体 および C s I : 0.001 B i 蛍光体の脚尽発光ベクトル(それぞれ曲線 1 、 2 および 3) である。

特許山顧人 富士写真フィルム株式会社 代 理 人 弁理士 - 柳 川 泰 男

第 1 図



第 2 図



(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-200200

f) Int. Cl.³
 F 41 F 17/00
 F 28 D 15/00

識別記号

庁内整理番号 7612-2C C 8013-3L 砂公開 昭和59年(1984)11月13日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 3 頁)

ᡚヒートパイプ式被筒

②特 願 昭58-74649

②出 願 昭58(1983)4月27日

⑩発 明 者 東泉

横須賀市長坂2丁目2番1号株 式会社富士電機総合研究所内

⑪出 願 人 株式会社富士電機総合研究所

横須賀市長坂2丁目2番1号

個代 理 人 弁理士 山口巌

明細 魯

1. 発明の名称 ヒートパイプ式被筒

2. 特許請求の範囲

1) 砲身の外周部にヒートパイプを設けるものにおいて、ヒートパイプのウィックに多孔体を使用し、該ウィックを円筒状でかつ軸方向および円周方向に凹凸を有する形状に形成し、ウィックとウィックを被う外被および内被とで構成する空間を作動蒸気の通路としたことを特徴とするヒートパイプ式被筒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は戦車等の砲身に取り付けるヒートバイプの構成に関する。戦車等に取り付けられる砲身は、弾体の命中精度を高めるため長い筒状に構成されているが、との形状が起因して砲身は熱の影響を受けやすいという問題を生じている。

第1 図は戦車の概略図、第2 図は砲身の拡大図を示すものであり、20 は戦車本体、21 は砲身である。このような構造において通常砲身は太陽光22を受ける側が温度上昇し太陽光を受けない

側はわずかしか温度上昇しないため、第3図に示すようにその温度差(熱膨股差)により長い砲身21が曲り(図において&で示す。)射撃精度が悪くなる欠点がある。また砲身の座内は射撃による熱も加わり基底温度が上昇し、砲身が過熱状態となるため連続射撃ができなくなる。

時間昭59-200200(2)

以下に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。 第4回はヒートパイプ式被筒の経断面図、第5回はヒートパイプ式被筒の機断面図、第6回は 砲身へヒートパイプ式 被筒を複数 個取付けた機断面図を示すものである。

度範囲内で作動する例をはメタノール, アセトン, フロン R 1 1 などを使用する。作動被封入後前記封入用バイブを密封することにより、作動液の作動蒸気空間を有するヒートバイブ式破筒を構成する。なお上記実施例において、通気孔 6 は内外被側の作動蒸気が相互に琅流するように多孔体で1 エ以上の孔を複数設ける構成がより好ましい。

前記のように構成されたヒートパイプ式被筒13 は第6図に示すように複数個砲身12に篏合され 砲身の先端部において止メナット14により固定 される。砲身12とヒートパイプ式被筒13の熱 接触を良好とするためコンパウンド15を介して 篏合することが盈ましい。

第6図ではヒートパイプ式被筒13を砲身12 に複数個取付ける構成としたがヒートパイプ式被筒13の内被を直接砲身12に置換することもできる。

前述のような構成により、太陽光を受けた場合 太陽光を受けている側の外被2が昇温し、昇温し た部分のウィック内の作動液が蒸発する。これに

より太陽光を受けていない温度の低い側へ蒸気が移動し、温度の低い側を昇温させて砲身を低傾同じ温度とするとともに、射撃により砲身の根元を中心に生ずる熱を軸方向に移動させ放熱面積を拡大し分散冷却を行うことができる。

なお、第5 図および第 6 図の実施例では円筒状 ヒートパイプ式被筒 1 3 を複数個の身の先端 挿入して取付けているが、本発明はこれに限定されるものではなく、第7 図に示すようにヒートで イプ式被筒の 1 ケ所軸方向にスリットを設けて、 の身をがルト10とナット11により所定の締付け 力で固定して使用してもよい。

前述のようにヒートバイブのウィックは孔径1 μm~1 mの多孔体を使用し、ウィックの内外面を 凹凸状に形成して作動蒸気の通路を檘成としたことにより、 繊維状ウィックを使用する場合と異な り、ウィックの特別な支持手段を用いることなく かつ複雑な蒸気通路を容易に形成できる。

以上の説明から明らかなように本発明によれば

ヒートバイプ式被筒のウィックに多孔体を使用し 内外面を凹凸状に形成し、ウィックの支持手段を 兼用できる効果と、作動 蒸気を半径方向および 軸 方向に通す複雑な蒸気通路を容易に形成できるた め、射撃による熱を分散冷却できるとともに均熱 化により砲身の曲りを防止する効果が得られる。 4. 図面の簡単な説明

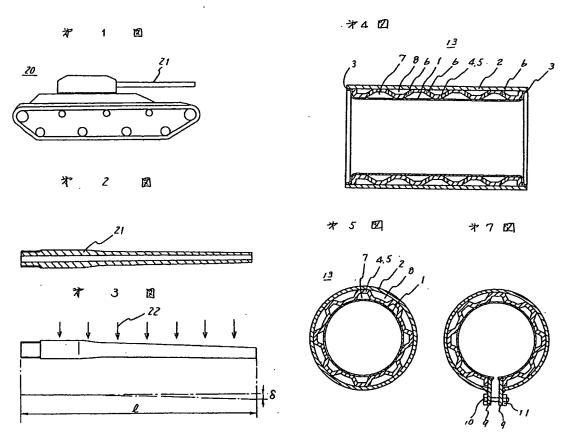
第1図は戦車の概略図、第2図は砲身の横断面図、第3図は砲身が太陽光を受けている時を模擬した側面図、第4図はこの発明のヒートバイブ式被筒の縦断面図、第6図はヒートバイブ式被筒をでした。第7図はこの発明の異なるヒートバイブ式被筒の縦断面図である。

1:内被、2:外被、4:多孔体ウィック、6:通気孔、7,8:蒸気通路、9:フランジ、12:砲身、13:ヒートバイブ式被箭。

机理人亦理士 山 口



特問昭59-200200-(3)



才 6 图

